



REC'D 29 OCT 2004

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

**CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION****COPIE OFFICIELLE**

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 22 JUIL. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

**DOCUMENT DE  
PRIORITÉ**

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE  
17.1. a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2

**BR1**

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 • W / 210502

<b>REMISE DES PIÈCES</b> DATE <b>23 JUIL 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0308975</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>23 JUIL. 2003</b>		<b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE LEBAS Jean-Pierre et/ou MULLER René SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, quai Lucien Lefranc F-93300 AUBERVILLIERS FRANCE	
<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif) <b>PL2 2003063 FR</b>			
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b>		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____ <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i> N° _____ Date _____			
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i> N° _____ Date _____			
<b>3 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)  PROCEDE DE PREPARATION D'UN REVETEMENT PHOTOCATALYTIQUE INTEGRE DANS LE TRAITEMENT THERMIQUE D'UN VITRAGE			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b> (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> <b>Personne morale</b> <input type="checkbox"/> <b>Personne physique</b>	
Nom ou dénomination sociale		SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE	
Prénoms			
Forme juridique			
N° SIREN		_____	
Code APE-NAF		_____	
Domicile ou siège	Rue	"Les Miroirs" 18 Avenue d'Alsace	
	Code postal et ville	91240 COURBEVOIE	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

REMISE DES PIÈCES DATE <b>23 JUIL 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0308975</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		DB 540 W / 210502	
Nom	LEBAS		
Prénom	Jean-Pierre		
Cabinet ou Société	SAINT-GOBAIN RECHERCHE		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	422-5/S.006		
Adresse	Rue	39, quai Lucien Lefranc	
	Code postal et ville	93100 AUBERVILLIERS	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)	33 1 48 39 59 53		
N° de télécopie (facultatif)	33 1 48 34 66 96		
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG <input type="text"/>	
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>  Jean-Pierre LEBAS Pouvoir N°422-5/S.006		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  M. ROCHET	

## PROCEDE DE PREPARATION D'UN REVETEMENT PHOTOCATALYTIQUE INTEGRE DANS LE TRAITEMENT THERMIQUE D'UN VITRAGE

5

La présente invention a trait aux vitrages munis d'un revêtement à propriétés photocatalytiques, du type comprenant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé, notamment sous forme anatase.

Plusieurs techniques sont connues pour la préparation d'un tel revêtement, notamment sur une feuille de verre, en vue d'obtenir un produit à qualité optique élevée. Sont disponibles par exemple un procédé sol-gel consistant en un dépôt de précurseur de dioxyde de titane en solution, puis chauffage de manière à former le dioxyde cristallisé sous forme anatase, un procédé de pyrolyse notamment en phase gazeuse (Chemical Vapour Deposition – CVD -), dans laquelle des précurseurs du dioxyde de titane en phase gazeuse sont mis en contact avec le substrat chaud, éventuellement en cours de refroidissement, en particulier la face atmosphère d'un verre en sortie de float.

S'avère également particulièrement intéressante au plan de l'industrialisation la pulvérisation cathodique, connue du brevet WO 97/10186. C'est une technique sous vide qui permet, notamment, d'ajuster très finement les épaisseurs et la stoechiométrie des couches déposées. Elle est généralement assistée par champ magnétique pour plus d'efficacité. Elle peut être réactive : on part alors d'une cible essentiellement métallique, ici à base de titane (éventuellement allié à un autre métal ou à du silicium), et la pulvérisation se fait en atmosphère oxydante, généralement un mélange Ar/O<sub>2</sub>. Elle peut aussi être non réactive, on part alors d'une cible dite céramique qui est déjà sous la forme oxydée du titane (éventuellement allié). Le dioxyde de titane produit par pulvérisation cathodique est généralement amorphe ou mal cristallisé et il est nécessaire de le chauffer ultérieurement pour qu'il cristallise sous la forme photocatalytiquement active.

La demande WO 02/24971 décrit le dépôt sur verre de revêtements de dioxyde de titane partiellement cristallisé anatase, par pulvérisation cathodique à pression de travail relativement élevée d'au moins 2 Pa; dans une première variante, le substrat est à 220-250°C par exemple pendant le dépôt, un recuit

conventionnel à 400°C environ étant ensuite effectué le cas échéant ; dans une deuxième variante, le dépôt est effectué sur substrat à température ambiante, puis l'ensemble est chauffé à 550°C au plus, pendant quelques heures.

5 Ainsi au vu de WO 02/24971, si des propriétés particulières nécessitant un traitement thermique de recuit, bombage, trempe ou autre à plus de 600°C, voire jusqu'à 700 °C dans certains cas, étaient recherchées pour un vitrage à TiO<sub>2</sub> photocatalytique préparé par pulvérisation magnétron, le spécialiste déposerait le TiO<sub>2</sub> après ce traitement thermique, puis l'activerait en appliquant une température plus modérée. D'autre part on attend que l'exposition de TiO<sub>2</sub> préparé par un  
10 procédé de CVD à des températures supérieures à 600 °C en favorise la rutilisation, la forme cristallisée rutil étant beaucoup moins active photocatalytiquement que la forme anatase.

Or les inventeurs ont réussi à obtenir une activité photocatalytique et une qualité optique élevées en cristallisant le dioxyde de titane aux températures des  
15 traitements thermiques classiques du verre, ce qui permet d'obtenir cette cristallisation par la seule trempe, ou autre, et d'éviter une opération ultérieure supplémentaire de chauffage à température plus modérée.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de préparation d'un matériau à propriétés photocatalytiques comprenant de l'oxyde de titane au moins  
20 partiellement cristallisé, notamment sous forme anatase, caractérisé en ce qu'il met en œuvre des températures excédant 600°C. Il en résulte donc une meilleure intégration de cette préparation dans différents procédés industriels, qui s'en trouvent simplifiés par la suppression d'une opération spécifique de cristallisation à relativement basse température. La durée de ces procédés en est raccourcie  
25 d'autant. Les dispositifs sont réduits car des moyens de chauffage accomplissent simultanément deux fonctions. Finalement, le coût de ces procédés est diminué.

Selon des réalisations préférées et/ou ayant particulièrement motivé l'invention :

- le procédé met en œuvre des températures excédant 630 °C ;
- 30 - il met en œuvre un traitement de trempe et/ou bombage d'un vitrage (c'est-à-dire notamment des températures pouvant atteindre 700 °C).

De manière procurant d'excellents résultats dans les exemples de réalisation ci-dessous, le procédé de l'invention comprend le dépôt d'un revêtement d'oxyde de titane sur une première face d'un premier substrat

transparent ou semi-transparent du type verre, vitrocéramique qui, éventuellement, a été munie au préalable d'un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles, dont la nature sera décrite en détails dans la suite.

5 Selon d'autres caractéristiques intéressantes du procédé de l'invention :

- il comprend le dépôt, sur la seconde face dudit premier substrat transparent ou semi-transparent ou sur une seconde face appartenant à un second substrat transparent ou semi-transparent, d'un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles, dont la nature est  
10 également détaillée ci-dessous (ainsi le procédé de l'invention permet-il d'obtenir des produits transparents ou semi-transparents à propriétés mécaniques obtenues par traitement thermique à relativement haute température, et susceptibles de présenter le plus large éventail de fonctionnalités combinées);

- ladite mise en œuvre de températures excédant 600 °C est postérieure  
15 aux dépôts sur lesdites première et seconde faces (cependant toute autre variante dans laquelle ces températures ne sont pas appliquées après le dépôt sur la seconde face n'est pas exclue de l'invention, pour autant qu'elles le soient après le dépôt sur la première face ; en d'autres termes, le produit de dépôt sur la seconde face peut n'être pas soumis aux températures excédant 600 °C, par  
20 exemple en effectuant le dépôt sur la seconde face après mise en œuvre de ces températures ou, dans le cas où la seconde face appartient à un second substrat, celui-ci peut n'être associé au premier –dans un double vitrage, un vitrage feuilleté...- qu'après que celui-ci a été soumis à ces températures –association d'un premier substrat en verre trempé et d'un second en verre non trempé-. Dans  
25 le cas contraire, également conforme à l'invention, les produits déposés sur les première et seconde faces sont chauffés simultanément à plus de 600 °C, ce qui peut être avantageux et économique, le second substrat s'il existe étant alors de surcroît lui aussi traité thermiquement) ;

- les dépôts sur lesdites première et seconde faces sont effectués par  
30 pulvérisation cathodique et avantageusement, dans ce cas, en ligne et simultanément ou quasi-simultanément, selon une direction sensiblement identique et un sens opposé (est notamment visé l'emploi d'une installation de pulvérisation cathodique assistée par champ magnétique par le dessus et le dessous, désignée communément « sputter up and down », dans laquelle les

première et seconde faces sont horizontales et orientées respectivement vers le haut et le bas, de sorte qu'elles soient mises en contact par des cônes de pulvérisation de direction moyenne verticale descendant - down - pour l'empilement de contrôle thermique, respectivement ascendant - up - pour  $\text{TiO}_2$  mieux apte à résister à l'abrasion des rouleaux). Cependant toute autre orientation des première et seconde faces n'est pas exclue de l'invention : verticale, plus ou moins inclinée.

L'invention a également pour objet une feuille de verre dont une face au moins porte un revêtement d'un matériau comprenant de l'oxyde de titane, caractérisée en ce qu'elle est apte à être ou a été soumise à un traitement thermique à plus de 600 °C, tel que de trempe et/ou bombage, tout en préservant l'activité photocatalytique et la qualité optique requises pour un vitrage anti-salissure.

En premier lieu le traitement thermique à plus de 600 °C n'affecte pas le produit dans une mesure telle qu'il le rende impropre à une utilisation comme vitrage anti-salissures ; il a même été constaté non sans surprise que l'activité photocatalytique est comparable, voire meilleure dans certains cas, à celle obtenue à l'issue de traitements thermiques selon l'enseignement de la demande WO 02/24971 sus-mentionnée (par exemple recuit à 500 °C pendant 1 heure).

La mise en œuvre de températures de plus de 600 °C n'est pas non plus incompatible avec une qualité optique élevée, par laquelle on fait essentiellement référence à l'absence de défauts visibles à l'œil : flou, points ou piqûres, fissures. Avantagusement d'un point de vue industriel, la variation moyenne colorimétrique en réflexion côté revêtement photocatalytique induite par ce traitement thermique,  $\Delta E$ , est d'au plus 2,8, de préférence d'au plus 2,3 ; cela exprime le fait que la colorimétrie en réflexion du produit final est proche de celle du produit de dépôt avant traitement thermique.  $\Delta E$  est calculé par l'équation

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

dans laquelle  $\Delta$  exprime la variation d'un paramètre induite par le chauffage, L la clarté,  $a^*$  et  $b^*$  les coordonnées de chromaticité (système de colorimétrie L,  $a^*$ ,  $b^*$  : les valeurs positives de  $a^*$  vont vers le rouge, les valeurs négatives vers le vert, les valeurs positives de  $b^*$  vont vers le jaune et négatives vers le bleu ; la zone des valeurs de  $a^*$  et  $b^*$  proches de 0 est achromatique).

D'autres objets de l'invention consistent en

- un vitrage monolithique, feuilleté, simple ou multiple, comprenant une feuille de verre telle que décrite précédemment ;

- un vitrage monolithique, feuilleté, simple ou multiple, dont au moins une première face d'au moins une première feuille de verre constitutive porte un revêtement d'un matériau à propriétés photocatalytiques, obtenu conformément au procédé de l'invention.

Selon d'autres caractéristiques préférées de ce vitrage :

- sous ledit revêtement d'un matériau à propriétés photocatalytiques, ladite première face porte un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles, comportant au moins une couche faisant barrière à la migration des alcalins du verre susceptible de résulter de l'application de températures excédant 600 °C ( pour cette dernière on connaît  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$  par pulvérisation magnétron,  $\text{SiOC}$  par CVD..., pour d'autres fonctionnalités peuvent être utilisés les empilements et couches prévus ci-dessous pour ladite seconde face, à l'exclusion des couches hydrophiles et hydrophobes, destinées à être en contact avec l'atmosphère) ;

- la seconde face de ladite première feuille de verre ou une seconde face appartenant à une seconde feuille de verre constitutive porte un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles choisis parmi un empilement de contrôle thermique tel qu'anti-solaire, bas-émissif, un empilement ou une couche à fonctionnalité optique telle qu'anti-reflet, de filtration du rayonnement lumineux, de coloration, diffusante, une couche d'un matériau photocatalytique anti-salissure notamment du type à haute activité, une couche hydrophile, une couche hydrophobe, un réseau de fils conducteurs ou une couche conductrice notamment chauffant, d'antenne ou anti-statique, seuls ou en combinaison.

Un autre objet de l'invention est l'application de ce vitrage comme vitrage « auto-nettoyant », notamment anti-buée, anti-condensation et anti-salissures, notamment vitrage pour le bâtiment du type double-vitrage, vitrage pour véhicule du type pare-brise, lunette arrière, vitres latérales d'automobile, rétroviseur, vitrage pour train, avion, bateau, vitrage utilitaire comme verre d'aquarium, vitrine, serre, d'ameublement intérieur, de mobilier urbain (abribus, panneau publicitaire...), miroir, écran de système d'affichage du type ordinateur, télévision, téléphone, vitrage électrocommandable comme vitrage électrochrome, à cristaux liquides,



électroluminescent, vitrage photovoltaïque.

L'invention est illustrée ci-dessous au moyen d'exemples.

### **EXEMPLE 1**

5

Dans cet exemple on compare la transformation de  $\text{TiO}_2$  amorphe obtenu par pulvérisation magnétron en sa forme active par trempe industrielle d'une part, recuit de 500 °C pendant 1 heure d'autre part.

10 Est évaluée l'activité photocatalytique à l'issue des deux traitements au moyen du test de photodégradation de l'acide stéarique suivi par transmission infra-rouge, décrit dans la demande WO 00/75087.

On dépose sur trois échantillons de verre clair silico-sodo-calcique de 4 mm d'épaisseur une couche de 60 nm d'épaisseur de SiOC par pyrolyse en phase gazeuse ( CVD ) comme décrit dans la demande WO 01/32578, et sur trois autres 15 une couche de  $\text{SiO}_2$  de 100 nm d'épaisseur par pulvérisation magnétron.

Sur les six échantillons on forme des revêtements de  $\text{TiO}_2$  d'épaisseurs variables par pulvérisation magnétron à une pression de travail de  $26 \cdot 10^{-3}$  mbar, puis on en évalue l'activité photocatalytique comme indiqué ci-dessus après les deux traitements thermiques précités.

20 Les résultats sont consignés dans le tableau I ci-dessous.

**Tableau I**

Essai n°	Epaisseur de $\text{TiO}_2$ (nm)	Sous-couche	TAS après trempe ( $10^{-3}\text{cm}^{-1}\text{min}^{-1}$ )	TAS après 1h à 500 °C ( $10^{-3}\text{cm}^{-1}\text{min}^{-1}$ )
1	25	$\text{SiO}_2$	7,9	4,7
2	25	SiOC	10,2	2,3
3	39	$\text{SiO}_2$	11,9	6,2
4	39	SiOC	3,4	7,3
5	146	$\text{SiO}_2$	10,5	1,2
6	19	SiOC	6	3,7

Contrairement à ce qui était attendu, non seulement la trempe industrielle ne diminue pas de manière rédhibitoire l'activité photocatalytique, mais celle-ci est au moins comparable à celle résultant des traitements d'activation de  $\text{TiO}_2$  connus de l'état de la technique tel que représenté notamment par WO 02/24971 déjà cité. En effet l'activité n'est plus faible après trempe que dans l'essai n° 4.

Par conséquent, le  $\text{TiO}_2$  préparé ici est trempable du point de vue de l'activité photocatalytique, même en mettant en œuvre des sous-couches barrières à la diffusion des alcalins du verre d'épaisseurs habituelles.

10

## EXEMPLE 2

Les essais 1, 3 et 5 ci-dessus, ainsi que les essais n° 7 et 8 caractérisés par des épaisseurs respectives de revêtement photocatalytique obtenu de 27 et 19 nm (même sous-couche barrière de  $\text{SiO}_2$ , mêmes conditions de préparation du  $\text{TiO}_2$  qu'aux essais 1, 3 et 5), font l'objet d'une mesure de variation moyenne colorimétrique en réflexion côté revêtement induite par la trempe industrielle,  $\Delta E$ . La signification des différents paramètres dans le système de colorimétrie L,  $a^*$ ,  $b^*$  et l'équation permettant de calculer  $\Delta E$  à partir de  $\Delta L$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  sont telles que décrites ci-dessus.

20

Les résultats sont consignés dans le tableau II ci-dessous.

Tableau II

Essai n°	$\Delta L$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E$
1	1,02	0,23	-0,46	1,14
3	-0,08	0,77	-2,10	2,24
5	1,40	-0,47	0,91	1,73
7	1,70	-0,57	0,04	1,79
8	1,39	-1,15	-2,09	2,76

Les valeurs de variation moyenne colorimétrique relativement basses, voire dans certains cas idéalement inférieures à 2, expriment une variation de couleur en réflexion côté revêtement photocatalytique faible après trempe industrielle de tous les revêtements, ce qui exclut l'obtention non désirée de produits trempés de colorimétrie en réflexion trop modifiée au cours de la trempe. Il devient plus aisé

25

de prévoir la couleur finale dès avant la trempe.

### **EXEMPLE 3**

5 Cet exemple concerne un double vitrage constitué de deux feuilles de verre de 4 mm d'épaisseur entre lesquelles est intercalée une lame d'air de 15 mm d'épaisseur. Dans cet exemple et les suivants, la face 2 du double vitrage, c'est-à-dire la face en contact avec la lame d'air de la feuille de verre destinée à être installée la plus proche de l'atmosphère extérieure (et non de celle destinée à être l'être côté intérieur d'un bâtiment), est revêtue d'un empilement de couches de contrôle thermique, fabriqué par pulvérisation magnétron. Ce procédé est particulièrement pratique pour déposer le plus large éventail de natures de couches, en en faisant varier et contrôlant précisément les épaisseurs, à l'échelle industrielle.

15 Ici cet empilement est bas-émissif c'est-à-dire réfléchissant le rayonnement infra-rouge thermique (longueurs d'onde de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ ) et apte à garder la chaleur à l'intérieur d'un bâtiment par exemple.

On étudie d'un point de vue optique l'association de l'empilement de contrôle thermique en face 2 et d'un empilement obtenu par pulvérisation magnétron et comportant  $\text{TiO}_2$  photocatalytique et sous-couche  $\text{SiO}_2$  barrière à la diffusion des alcalins en face 1, destinée à être en contact avec l'atmosphère extérieure.

25 Dans la suite on désigne par X, respectivement Y, les empilements bas-émissifs ne différant de celui de l'exemple 2 de la demande EP 0 718 250 A2 qu'en modifiant l'épaisseur de la couche (2) en 25 nm, respectivement des couches (2) en 19 nm et (3) en 29 nm.

Sont testées les quatre compositions de vitrages suivantes, définies ci-dessous uniquement par la feuille de verre côté extérieur :

3a : 4 mm verre/ 36 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / X

30 3b : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 150 nm  $\text{SiO}_2$ / 4 mm verre/ X

3c : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 75 nm  $\text{SiO}_2$ / 9 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / 63 nm  $\text{SiO}_2$ / 4 mm verre/ X

3d : (même empilement photocatalytique que 3b).../ 4 mm verre/ Y

Dans cet exemple ainsi que dans les exemples 4-7 ci-dessous, tous les empilements ont été soumis à une trempe industrielle. Sont évaluées les

- caractéristiques optiques des vitrages en transmission, réflexion côté « intérieur » du bâtiment (c'est-à-dire face 4 du double vitrage, dont seules les faces 1 et 2 sont fonctionnalisées comme indiqué précédemment), réflexion côté « extérieur » du bâtiment (face 1 : verre ou  $\text{TiO}_2$ ) (transmission et réflexion lumineuses TL et RL en %, coordonnées de chromaticité  $a^*$  et  $b^*$  en transmission et réflexion sur les deux faces du vitrage, telles que mentionnées précédemment). Les résultats sont consignés dans les tableaux suivants.

Tableau III.1 : transmission

Vitrage n°	TL	$a^*$	$b^*$
3a	78,9	-2,3	0,8
3b	75,0	-2,0	2,0
3c	76,8	-2,4	1,2
3d	74,1	-2,5	2,4

Tableau III.2: réflexion côté intérieur

Vitrage n°	RL	$a^*$	$b^*$
3a	12,2	0,2	-2,6
3b	15,7	-1,1	-5,3
3c	14,1	0,2	-3,6
3d	16,0	0,5	-6,0

Tableau III.3: réflexion côté extérieur

Vitrage n°	RL	$a^*$	$b^*$
3a	11,6	0,0	-5,8
3b	16,0	-1,0	-8,1
3c	13,9	0,4	-6,4
3d	15,8	0,6	-8,7

La comparaison des vitrages 3a et 3b indique de quelle manière l'ajout du revêtement photocatalytique est susceptible de perturber les caractéristiques

optiques du vitrage : on constate ainsi une diminution de TL, une augmentation de RL substantielle sur les deux faces, et une augmentation de chromaticité en réflexion sur les deux faces du vitrage vers le bleu-vert (valeurs négatives de  $a^*$  et  $b^*$ ).

- 5 Par le vitrage 3c, comparé au vitrage 3b, on récupère une partie de TL perdue, on se rapproche avantageusement à nouveau des deux RL du vitrage 3a, et de ses valeurs de colorimétrie en réflexion.

#### EXEMPLE 4

10

La méthodologie de l'exemple 3 est reprise pour les vitrages suivants (les empilements face 2 réfléchissent le rayonnement solaire, correspondant à des longueurs d'onde moyennes de l'ordre de  $1 \mu\text{m}$ ). Dans cet exemple on désigne par X, respectivement Y, l'empilement anti-solaire commercialisé par la société  
15 Saint-Gobain Glass France sous la marque enregistrée SGG Coollite ST®108, respectivement l'empilement obtenu en multipliant les épaisseurs des couches extrêmes de ce dernier par 3,7 –côté proximal du substrat verre- et 2/3 –côté distal- :

- 4a : 6 mm verre/ X  
20 4b : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 150nm  $\text{SiO}_2$ / 6 mm verre/ X  
4c : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 50 nm  $\text{SiO}_2$ / 12 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / 71 nm  $\text{SiO}_2$ / 6 mm verre/ X  
4d : même empilement photocatalytique que 4b/ 6 mm verre/ Y

Dans cet exemple et dans les suivants les vitrages sont composés de deux  
25 feuilles de verre de 6 mm d'épaisseur entre lesquelles est intercalée une lame d'air de 12 mm d'épaisseur.

Les résultats sont consignés dans les trois tableaux ci-dessous.

Tableau IV.1 : transmission

Vitrage n°	TL	$a^*$	$b^*$
4a	6,6	2,1	6,8
4b	6,4	2,2	7,2
4c	6,4	2,2	6,7
4d	8,5	1,6	6,6

Tableau IV.2 : réflexion côté intérieur

Vitrage n°	RL	a	b
4a	34,4	-2,4	13,1
4b	34,4	-2,4	13,1
4c	34,4	-2,4	13,1
4d	28,2	-1,0	13,8

5

Tableau IV.3 : réflexion côté extérieur

Vitrage n°	RL	a	b
4a	39,4	-3,0	1,9
4b	41,5	-3,0	0,4
4c	41,3	-3,1	1,8
4d	39,4	-3,1	1,9

Ici, la TL est peu affectée par l'ajout de  $\text{TiO}_2$  qui procure de plus une légère diminution de couleur jaune en réflexion côté extérieur  $\text{TiO}_2$  (4b)/ verre(4a).

10 La modification de l'empilement anti-solaire (4d) apporte un gain de TL, une diminution substantielle de RL côté intérieur, accompagné d'une légère augmentation de couleur jaune en réflexion.

### EXEMPLE 5

15

On reproduit l'exemple 4, X et Y désignant ici respectivement l'empilement anti-solaire commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France sous la marque enregistrée SGG Coolite ST® 120, et l'empilement ne différant de ce dernier qu'en multipliant par 2 l'épaisseur de la couche proximale du substrat verre :

20

5a : 6 mm verre/ X

5b : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 150 nm  $\text{SiO}_2$ / 6 mm verre/ X

5c : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 68 nm  $\text{SiO}_2$ / 10 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / 69 nm  $\text{SiO}_2$ / 6 mm verre/ X

5d : idem 5b/ 6 mm verre/ Y

Tableau V.1 : transmission

Vitrage n°	TL	a*	b*
5a	17,2	-2,3	-3,9
5b	16,5	-2,2	-3,2
5c	16,8	-2,3	-3,9
5d	17,0	-2,2	-3,9

5

Tableau V.2 : réflexion côté intérieur

Vitrage n°	RL	a*	b*
5a	29,5	-0,3	13,7
5b	29,7	-0,3	13,4
5c	29,6	-0,3	13,6
5d	31,1	-0,5	12,8

Tableau V.3 : réflexion côté extérieur

10

Vitrage n°	RL	a*	b*
5a	32,5	-1,5	-1,1
5b	34,9	-1,6	-2,4
5c	33,8	-1,3	-1,0
5d	32,4	-1,5	-1,0

5c par rapport à 5b présente en regard de 5a une récupération partielle de la TL perdue ainsi que des deux RL et, notablement une récupération totale de couleur en réflexion des deux côtés, même avec une neutralité de coloration légèrement accrue.

15

Avec 5d, on accroît la TL récupérée, la réflexion côté intérieur est légèrement supérieure (moins bonne) tandis que la réflexion côté extérieur (TiO<sub>2</sub>) est diminuée à un niveau encore plus faible (meilleur) que la RL de 5a côté extérieur (verre).

**EXEMPLE 6**

- On reproduit l'exemple précédent pour les vitrages suivants, dans lesquels
- 5 X et Y désignent respectivement l'empilement anti-solaire commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France sous la marque enregistrée SGG Coolite ST®136, et l'empilement ne différant de ce dernier qu'en multipliant l'épaisseur des couches proximale et distale du substrat verre par 1,7 et 0,774 :
- 6a : 6 mm verre/ X
- 10 6b : 18 nm TiO<sub>2</sub>/ 150 nm SiO<sub>2</sub>/ 6 mm verre/ X
- 6c : 18 nm TiO<sub>2</sub>/ 66 nm SiO<sub>2</sub>/ 10 nm Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ 57 nm SiO<sub>2</sub>/ 6 mm verre/ X
- 6d : même empilement photocatalytique que 6b/ 6 mm verre/ Y

15

Tableau VI.1 : transmission

Vitrage n°	TL	a	b
6a	32,6	-2,4	-3,4
6b	31,1	-2,2	-2,6
6c	31,7	-2,4	-3,2
6d	30,7	-2,1	-2,1

20

Tableau VI.2 : réflexion côté intérieur

Vitrage n°	RL	a	b
6a	22,7	-0,4	8,1
6b	23,3	-0,6	7,1
6c	23,1	-0,5	7,7
6d	27,4	-1,1	3,6



Tableau VI.3 : réflexion côté extérieur

Vitrage n°	RL	a	b
6a	21,4	-1,2	-6,4
6b	24,8	-1,6	-7,5
6c	23,4	-1,1	-6,3
6d	21,1	-1,4	-6,2

5

La comparaison de 6a et 6b se caractérise par une augmentation de RL côté extérieur du vitrage et dans une moindre mesure, par une augmentation de chromaticité du second par rapport au premier.

10 Par l'optimisation de l'empilement photocatalytique 6c, on récupère une partie de la TL perdue, on rediminue substantiellement la RL côté extérieur tout en récupérant la couleur en réflexion sur la même face (même avec une colorimétrie plus neutre que 6a).

15 Par modification de l'empilement anti-solaire 6d, la RL côté extérieur ( $\text{TiO}_2$ ) est abaissée à un niveau encore inférieur à celui de 6a côté verre, et la composante jaune de couleur en réflexion côté intérieur du vitrage est affaiblie par rapport à celle des trois autres vitrages.

### EXEMPLE 7

20 On reproduit l'exemple précédent avec les vitrages suivants, dans lesquels X et Y désignent respectivement l'empilement anti-solaire commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France sous la marque enregistrée SGG Coolite ST®150, et l'empilement ne différant de celui-ci qu'en supprimant la couche proximale du substrat verre et multipliant l'épaisseur de la couche intermédiaire

25 par 1,5 et de la couche distale par 0,68 :

7a : 6mm verre/ X

7b : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 150 nm  $\text{SiO}_2$ / 6 mm verre/ X

7c : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 64 nm  $\text{SiO}_2$ / 13 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / 50 nm  $\text{SiO}_2$ / 6 mm verre/ X

7d : même empilement photocatalytique que 7b/ 6 mm verre/ Y

Tableau VII.1 : transmission

Vitrage n°	TL	a	b
7a	45,7	-2,4	-1,3
7b	43,5	-2,1	-0,3
7c	44,4	-2,3	-1
7d	33,4	-2,1	-0,4

5

Tableau VII.2 : réflexion côté intérieur

Vitrage n°	RL	a	b
7a	21,4	-1,0	1,5
7b	22,6	-1,3	0,4
7c	22,1	-1,1	1,1
7d	26,0	-1,1	2,1

Tableau VII.3 : réflexion côté extérieur

Vitrage n°	RL	a	b
7a	14,3	-1,1	-7,2
7b	18,4	-1,8	-8,8
7c	16,7	-1,1	-7,3
7d	17,5	-1,2	-6,8

10

On remarque notamment la quasi-récupération de couleur en réflexion côté extérieur de 7c par rapport à 7a.

**EXEMPLE 8**

15

Cet exemple concerne un empilement dit « quatre saisons », à la fois anti-solaire et bas-émissif, commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France sous la marque enregistrée Planistar®. A la différence des empilements de contrôle thermique des exemples précédents, mais à l'instar de ceux des

exemples suivants, celui-ci n'est pas soumis à la trempe industrielle, qui est donc effectuée, le cas échéant, avant son dépôt, sur la feuille de verre éventuellement munie de son revêtement de  $\text{TiO}_2$  et la sous-couche barrière.

On teste les vitrages

5 8a : 6 mm verre/ Planistar®

8b : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 150 nm  $\text{SiO}_2$ / 6 mm verre/ Planistar®

8c : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 68 nm  $\text{SiO}_2$ / 8nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / 58 nm  $\text{SiO}_2$ / 6 mm verre/ Planistar®

Tableau VIII.1 : transmission

10

Vitrage n°	TL	a	b
8a	67,7	-4,7	3,4
8b	64,4	-4,3	4,6
8c	65,6	-4,6	3,7

Tableau VIII.2 : réflexion côté intérieur

Vitrage n°	RL	a	b
8a	13,7	0,4	-3,0
8b	15,5	-2,9	-6,0
8c	15,4	-0,3	-2,9

15

Tableau VIII.3 : réflexion côté extérieur

Vitrage n°	RL	a	b
8a	11,1	-2,6	-2,6
8b	16,3	-1,2	-4,2
8c	13,9	-2,3	-3,2

20 Le vitrage 8c, par rapport à 8b, restaure la coloration en réflexion côté intérieur de 8a, ainsi que du côté extérieur où la diminution de RL par rapport à 8b est d'autre part un peu plus significative.

### EXEMPLE 9

L'empilement de contrôle thermique est un empilement anti-solaire commercialisé par la société Saint-Gobain Glass France sous la marque enregistrée SKN® 154. Sont testés les vitrages

9a : 6 mm verre/ SKN® 154

9b : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 150 nm  $\text{SiO}_2$ / 6 mm verre/ ...idem 9a

9c : 18 nm  $\text{TiO}_2$ / 68 nm  $\text{SiO}_2$ / 8 nm  $\text{Si}_3\text{N}_4$ / 58 nm  $\text{SiO}_2$ / 6 mm verre/ idem 9a

10

Tableau IX.1 : transmission

Vitrage n°	TL	a*	b*
9a	49,3	-7,9	2,7
9b	47,0	-7,5	3,5
9c	47,8	-7,7	3,0

Tableau IX.2 : réflexion côté intérieur

Vitrage n°	RL	a*	b*
9a	23,0	0,7	5,9
9b	24,4	-0,2	4,9
9c	24,0	0,1	5,4

15

Tableau IX.3 : réflexion côté extérieur

Vitrage n°	RL	a*	b*
9a	19,2	-3,1	-9,2
9b	22,8	-3,2	-9,9
9c	21,6	-2,9	-9,3

Est ici particulièrement manifeste, côté extérieur, l'obtention avec 9c d'une RL intermédiaire entre celle des deux autres vitrages, et d'une composante bleue de la coloration en réflexion quasiment au même niveau qu'en l'absence de  $\text{TiO}_2$  (9a).

20

**EXEMPLE 10**

- On teste l'empilement SKN® 165B également commercialisé par la
- 5 société déposante, et plus particulièrement les vitrages
- 10a : 6 mm verre/ SKN® 165B
- 10b: 18 nm TiO<sub>2</sub>/ 150 nm SiO<sub>2</sub>/ 6 mm verre/ ...idem 10a
- 10c : 18 nm TiO<sub>2</sub>/ 69 nm SiO<sub>2</sub>/ 9 nm Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ 49 nm SiO<sub>2</sub>/ 6 mm verre/ ...idem 10a

10 Tableau X.1 : transmission

Vitrage n°	TL	a	b
10a	60,1	-7,5	4,2
10b	57,3	-7,2	5,1
10c	58,5	-7,5	4,7

Tableau X.2 : réflexion côté intérieur

Vitrage n°	RL	a	b
10a	19	2,1	1,3
10b	21,1	0,7	0,3
10c	20,2	1,5	0,8

15

Tableau X.3 : réflexion côté extérieur

Vitrage n°	RL	a	b
10a	15,7	-2,2	-9,8
10b	19,6	-2,6	-10,5
10c	17,9	-1,9	-10,1

20

**EXEMPLE 11**

On forme sur une feuille de verre une couche SiOC barrière à la migration des alcalins de 50 nm d'épaisseur recouverte d'une couche de 15 nm de  $\text{TiO}_2$  photocatalytique par un procédé CVD en reproduisant l'exemple 5 du brevet EP 0 850 204 B1.

L'activité photocatalytique évaluée par photodégradation de l'acide stéarique suivie par transmission infra-rouge comme précédemment est de  $9 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1} \text{min}^{-1}$ , et de  $7 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1} \text{min}^{-1}$  après trempe industrielle, ce qui correspond à un maintien de la fonctionnalité dans une large et satisfaisante proportion.

Ainsi l'invention met-elle à disposition la possibilité de préparer des vitrages à revêtements photocatalytiques anti-salissures trempables et à haute activité, dans les meilleures conditions industrielles, avec des niveaux de transmission et réflexion lumineuses et des caractéristiques de colorimétrie en transmission et en réflexion aisément réglables aux valeurs recherchées par l'utilisateur.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un matériau à propriétés photocatalytiques comprenant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé, notamment sous forme anatase, caractérisé en ce qu'il met en œuvre des températures excédant 600 °C .
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il met en œuvre des températures excédant 630 °C.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il met en œuvre un traitement de trempe et/ou bombage d'un vitrage.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt d'un revêtement d'oxyde de titane sur une première face d'un premier substrat transparent ou semi-transparent du type verre, vitrocéramique qui, éventuellement, a été munie au préalable d'un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt, sur la seconde face dudit premier substrat transparent ou semi-transparent ou sur une seconde face appartenant à un second substrat transparent ou semi-transparent, d'un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite mise en œuvre de températures excédant 600 °C est postérieure aux dépôts sur lesdites première et seconde faces.
7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que les dépôts sur lesdites première et seconde faces sont effectués par pulvérisation cathodique.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les dépôts sur les première et seconde faces sont effectués en ligne simultanément ou quasi-simultanément selon des directions sensiblement identiques et des sens opposés.
9. Feuille de verre dont une face au moins porte un revêtement d'un matériau comprenant de l'oxyde de titane, caractérisée en ce qu'elle est apte à être ou a été soumise à un traitement thermique à plus de 600 °C, tel que de

## **REVENDEICATIONS**

1. Procédé de préparation d'un matériau à propriétés photocatalytiques comprenant de l'oxyde de titane au moins partiellement cristallisé,  
5 notamment sous forme anatase, caractérisé en ce qu'il met en œuvre des températures excédant 600 °C .
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il met en œuvre des températures excédant 630 °C,
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il met en œuvre  
10 un traitement de trempe et/ou bombage d'un vitrage.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt d'un revêtement d'oxyde de titane sur une première face d'un premier substrat transparent ou semi-transparent du type verre, vitrocéramique qui, éventuellement, a été munie au préalable d'un ou  
15 plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'il comprend le dépôt, sur la seconde face dudit premier substrat transparent ou semi-transparent ou sur une seconde face appartenant à un second substrat transparent ou  
20 semi-transparent, d'un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite mise en œuvre de températures excédant 600 °C est postérieure aux dépôts sur lesdites première et seconde faces.
- 25 7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que les dépôts sur lesdites première et seconde faces sont effectués par pulvérisation cathodique.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que les dépôts sur les première et seconde faces sont effectués en ligne simultanément ou quasi-  
30 simultanément selon des directions sensiblement identiques et des sens opposés.
9. Feuille de verre dont une face au moins porte un revêtement d'un matériau comprenant de l'oxyde de titane, caractérisée en ce qu'elle a été soumise à un traitement thermique à plus de 600 °C, tel que de



trempe et/ou bombage, tout en préservant l'activité photocatalytique et la qualité optique requises pour un vitrage anti-salissure.


- 5 10. Feuille de verre selon la revendication 9, caractérisée en ce que la variation moyenne colorimétrique en réflexion côté revêtement induite par le traitement thermique à plus de 600 °C,  $\Delta E$ , est d'au plus 2,8, de préférence d'au plus 2,3.
11. Vitrage monolithique, feuilleté, simple ou multiple, comprenant une feuille de verre selon la revendication 9 ou 10.
- 10 12. Vitrage monolithique, feuilleté, simple ou multiple, dont au moins une première face d'au moins une première feuille de verre constitutive porte un revêtement d'un matériau à propriétés photocatalytiques, obtenu conformément au procédé de la revendication 1.
- 15 13. Vitrage selon la revendication 12, caractérisé en ce que sous le revêtement d'un matériau à propriétés photocatalytiques, ladite première face porte un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles, comportant au moins une couche faisant barrière à la migration des alcalins du verre susceptible de résulter de l'application de températures excédant 600 °C.
- 20 14. Vitrage selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que la seconde face de ladite première feuille de verre ou une seconde face appartenant à une seconde feuille de verre constitutive porte un ou plusieurs empilements de couches fonctionnelles et/ou couches fonctionnelles choisis parmi un empilement de contrôle thermique tel qu'anti-solaire, bas-émissif, un empilement ou une couche à fonctionnalité optique telle qu'antireflet, de  
25 filtration du rayonnement lumineux, de coloration, diffusante, une couche d'un matériau photocatalytique anti-salissure notamment du type à haute activité, une couche hydrophile, une couche hydrophobe, un réseau de fils conducteurs ou une couche conductrice notamment chauffant, d'antenne ou anti-statique, seuls ou en combinaison.
- 30 15. Application d'un vitrage selon l'une des revendications 11 à 14 comme vitrages « auto-nettoyants », notamment anti-buée, anti-condensation et anti-salissures, notamment des vitrages pour le bâtiment du type double-vitrage, des vitrages pour véhicules du type pare-brise, lunette arrière, vitres latérales d'automobiles, rétroviseurs, des vitrages pour trains, avions,

bateaux, des vitrages utilitaires comme des verres d'aquarium, de vitrine, de serre, d'ameublement intérieur, de mobilier urbain, des miroirs, des écrans de systèmes d'affichage du type ordinateur, télévision, téléphone, des vitrages électrocommandables comme des vitrages électrochromes, à cristaux liquides, électroluminescents, des vitrages photovoltaïques.

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		PL2 2003063FR	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		0308975	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)			
PROCÉDE DE PRÉPARATION D'UN REVÊTEMENT PHOTOCATALYTIQUE INTÈGRE DANS LE TRAITEMENT THERMIQUE D'UN VITRAGE			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE "Les Miroirs" 18 Avenue d'Alsace F-92400 COURBEVOIE FRANCE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		LABROUSSE	
<b>Prénoms</b>		Laurent	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	29/31, rue Anatole France	
	<b>Code postal et ville</b>	93120	LA COURNEUVE
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>		NADAUD	
<b>Prénoms</b>		Nicolas	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	63, avenue Pasteur	
	<b>Code postal et ville</b>	94250	GENTILLY
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)</b>			
Jean-Pierre LEBAS Pouvoir N°422-5/S.006			